

JP2001166476

Title:  
**RESIST MATERIAL**

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resist material which can make the gradient of dissolution of a positive or negative resist smaller than that of a resist for a repetitive pattern so as to ensure wide margins for focusing and exposure for an isolated left pattern with the positive or negative resist and does not cause the lowering of a margin for PEB temperature as a conventional defect. **SOLUTION:** The resist material contains one or more nitrogen-containing compounds of formula 1 (where R1 and R2 are H or the same or different 1-20C alkyls or 6-20C aryls and may contain hydroxyl, carboxyl, carbonyl, ester, amino or the like; R3 is the same or different 1-20C alkyls or 6-20C aryls; R1 and R2, R1 and R3, or R2 and R3 may bond to each other to form a ring).

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-166476

(P2001-166476A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001. 6. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	6 0 1	G 0 3 F 7/038	2 H 0 2 3
C 0 8 K 5/16		C 0 8 K 5/16	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/16		G 0 3 F 7/027	5 1 4
G 0 3 F 7/027	5 1 4	7/039	6 0 1
7/039	6 0 1	C 0 8 L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-351335

(22) 出願日 平成11年12月10日 (1999. 12. 10)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡大字西福島28番地の1 信  
越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 100060069

弁理士 奥山 尚男 (外2名)

最終頁に続く

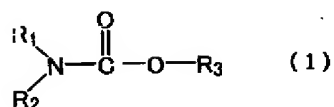
(54) 【発明の名称】 レジスト材料

(57) 【要約】

【課題】 孤立残しパターンをポジあるいはネガレジストを用いて、広いフォーカスや露光のマージンを確保するために、レジストの溶解の傾きを繰り返しパターン用レジストより小さくできるとともに、従来の欠点であるPEB温度マージンの低下を生じないレジスト材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される窒素含有化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料を提供する。

【化1】



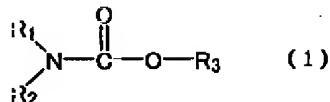
素数6～20のアリール基であり、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_1$ と $R_3$ 、 $R_2$ と $R_3$ が互いに結合して環を形成しても良い。)。

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子あるいは同一または異種の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基であって、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル、アミノ基などを含んでも良く、 $R_3$ は同一または異種の炭素数1～20のアルキル基、炭

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される窒素含有化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

## 【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子あるいは同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基であって、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル、アミノ基を含んでも良く、 $R_3$ は同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基であり、 $R_1$ と $R_2$ 、 $R_1$ と $R_3$ 、 $R_2$ と $R_3$ が互いに結合して環を形成しても良い。)

【請求項2】 さらに、有機溶剤と、酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性または難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂と、酸発生剤とを含有し、かつポジ型であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項3】 さらに、溶解阻止剤を含有することを特徴とする請求項2に記載のレジスト材料。

【請求項4】 さらに、有機溶剤と、アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂と、酸発生剤と、酸によって架橋する架橋剤とを含有し、かつネガ型であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適した新規な化学増幅ポジ型またはネガ型レジスト材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.3 $\mu$ m以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これが量産技術として用いられているためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報等に記

載)は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。しかしながら、化学増幅型レジストの欠点として、露光からPEB(Post Exposure Bake)までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題(PED(Post Exposure Deley)と呼ぶ。)、または塩基性の基盤、特に窒化珪素、窒化チタン基盤上での基盤付近のパターンが太くなるいわゆる裾引き現象という問題がある。T-トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性が低下するためと考えられ、基盤面での裾引きは、基盤付近で溶解性が低下するためと考えられる。また、露光からPEBまでの間に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題も生じている。これらのことは、化学増幅レジストの実用に供する場合の大きな欠点となっている。この欠点のため、従来の化学増幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある(W. Hinsberg, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 535~546(1993); T. Kumada, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 571~574 (1993)を参照)。

【0004】化学増幅ポジ型レジスト材料において、PEDあるいは基盤面の裾引きの問題の原因は、空気中あるいは基盤表面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光により発生したレジスト膜表面の酸は空気中の塩基性化合物と反応、失活し、PEDまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなる。そのため、表面に難溶化層が形成され、パターンがT-トップ形状となるものである。

【0005】ここで、塩基性化合物を添加することにより、空気中の塩基性化合物の影響を抑えることができるため、PEDにも効果があることは良く知られている。詳しくは、特開平5-232706号、特開平5-249683号、特開平5-158239号、特開平5-249662号、特開平5-257282号、特開平5-289322号、特開平5-289340号、特開平6-194834号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-263716号、特開平6-263717号、特開平6-266100号、特開平6-266111号、特開平7-128859、特開平7-92678号、特開平7-92680号、特開平7-92681号、特開平7-120929号、特開平7-134419号等の各公報に記載されている。

【0006】塩基性化合物としては、窒素含有化合物がよく知られており、沸点150℃以上のアミン化合物もしくはアミド化合物が挙げられる。具体的には、ピリジ

ン、ポリビニルピリジン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2, 4-トルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-トリクロメチル-s-トリアジンなどのトリアジン化合物が挙げられる。これらの中では、特にピロリドン、N-メチルピロリドン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1, 2-フェニレンジアミンが挙げられる。

【0007】塩基性化合物添加のもう一つの理由は、解像性の向上、フォーカスや露光量マージンの拡大、パターンの矩形性の向上効果である。塩基の添加によって、酸拡散が押さえられ、溶解の立ち上がりが急峻になることによってリソグラフィーのマージンが拡大することができる。

【0008】

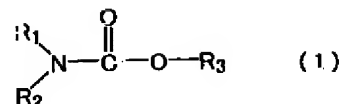
【発明が解決しようとする課題】最近の半導体製造分野において、メモリーより特にロジックの方が微細化の進歩がめざましく、メモリーに用いられる繰返しパターンよりも、ロジックなどに多い孤立性パターンの微細化が先行するようになった。孤立残しパターンをポジあるいはネガレジストを用いて、広いフォーカスや露光のマージンを確保するためには、一般的にはレジストの溶解の傾きを、繰返しパターン用レジストより、やや小さくすることが有利であるといわれている。傾きを小さくするために、ポジレジストにおいては活性化エネルギーの大きい酸脱離性置換基を用いる方法があるが、ポストエクスポージャーベーク(PEB)温度マージンが低下するなどの欠点がある。反応性の低い酸発生剤を用いる方法も、ポストエクスポージャーベーク(PEB)温度マージン低下につながる。

【0009】

【課題を解決するための手段】我々は種々検討の結果、溶解の傾きを、添加する塩基の種類でコントロールできることを見いだした。傾きを小さくすることができる塩基は種々存在したが、それらの殆どがパターンの膜減りを引き起こし、孤立パターンのマージンの拡大にはつながらなかった。しかしながら、本発明の窒素化合物を添加することによって、パターンの膜減りを防止して孤立パターンのマージンを拡大できる効果を見だし、本発明に至ったのである。

【0010】本発明の塩基とはカルバメート基を持つ窒素化合物であり、本発明は、下記一般式(1)で示される窒素含有化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料を提供する。

【化2】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は水素原子あるいは同一または異種の炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基であって、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル、アミノ基などを含んでも良く、 $\text{R}_3$ は同一または異種の炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基であり、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_2$ と $\text{R}_3$ が互いに結合して環を形成しても良い。)

本発明のレジスト材料は、(A)一般式(1)で示される窒素含有化合物に加えて、(B)有機溶剤、(C1)酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性または難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、(D)酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料、更に(E)溶解阻止剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料であってもよい。また、本発明のレジスト材料は、(A)一般式(1)で示される窒素化合物、(B)有機溶剤、(C2)アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂、(D)酸発生剤、(F)酸によって架橋する架橋剤を含有することを特徴とするネガ型レジスト材料であってもよい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明にあげられる一般式(1)で示される窒素含有化合物は、カルバメート基を持つ化合物があげられる。具体的には、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-アラニン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-アラニンメチルエステル、(S)-(-)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-シクロヘキシル-1-プロパノール、(R)-(+)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-メチル-1-ブタノール、(R)-(+)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニルプロパノール、(S)-(-)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニルプロパノール、(R)-(+)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニル-1-プロパノール、(S)-(-)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-(+)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-1-プロパノール、(S)-(-)-2-

(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-1-プロパノール、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-アスパラチック酸4-ベンジルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-O-ベンジル-L-スレオニン、(R)-(+) -1-(tert-ブトキシカルボニル)-2-tert-ブチル-3-メチル-4-イミダゾリジノン、(S)-(-)-1-(tert-ブトキシカルボニル)-2-tert-ブチル-3-メチル-4-イミダゾリジノン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-3-シクロヘキシル-L-アラニン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-システイン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル) エタノールアミン、N-(tert-ブトキシカルボニル) エチレンジアミン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-D-グルコースアミン、N $\alpha$ -(tert-ブトキシカルボニル)-L-グルタミン、1-(tert-ブトキシカルボニル) イミダゾール、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-イソロイシン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-イソロイシン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-ロイシノール、N $\alpha$ -(tert-ブトキシカルボニル)-L-リシン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-メチノニン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-3-(2-ナフチル)-L-アラニン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-フェニルアラニン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-フェニルアラニン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-D-プロリナル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-プロリン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-アロリン N'-メトキシ-N'-メチルアミド、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1H-ピラゾール-1-カルボキシアミジン、(S)-(-)-1-(tert-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-(+) -1-(tert-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、1-(tert-ブトキシカルボニル)-3-[4-(1-ピロリル)フェニル]-L-アラニン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-セリン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-セリン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-スレオニン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(tert-ブトキシカルボニル)-S-トリチル-L-システイン、N $\alpha$ -(tert-ブトキシカルボニル)-L-トリプトファン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-チロシン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-チロシン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-バリン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-バリン メチルエステル、N-(tert-

ブトキシカルボニル)-L-バリン、tert-ブチルN-(3-ヒドロキシプロピル)カルバメート、tert-ブチルN-(6-アミノヘキシル)カルバメート、tert-ブチルカルバメート、tert-ブチルカルバゼート、tert-ブチル N-(ベンジロキシ)カルバメート、tert-ブチル 4-ベンジル-1-ピペラジンカルボキシレート、tert-ブチル (1S, 4S)-(-)-2, 5-ジアザビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン 2-カルボキシレート、tert-ブチル N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)カルバメート、tert-ブチル (S)-(-)-4-ホルミル-2, 2-ジメチル-3-オキサゾリジンカルボキシレート、tert-ブチル [R-(R\*, S\*)] -N-[2-ヒドロキシ-2-(3-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]カルバメート、tert-ブチル 4-オキソ-1-ピペリジンカルボキシレート、tert-ブチル 1-ピロールカルボキシレート、tert-ブチル 1-ピロリジンカルボキシレート、tert-ブチル (テトラヒドロ-2-オキソ-3-フラニル)カルバメートなどがあげられる。

【0012】本発明にあげられる一般式(1)で示される窒素含有化合物のうち、好ましくは、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-アラニンメチルエステル、(S)-(-)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-シクロヘキシル-1-プロパノール、(R)-(+) -2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-メチル-1-ブタノール、(R)-(+) -2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニルプロパノール、(S)-(-)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニルプロパノール、(R)-(+) -2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニル-1-プロパノール、(S)-(-)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-(+) -2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-1-プロパノール、(S)-(-)-2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-1-プロパノール、(R)-(+) -1-(tert-ブトキシカルボニル)-2-tert-ブチル-3-メチル-4-イミダゾリジノン、(S)-(-)-1-(tert-ブトキシカルボニル)-2-tert-ブチル-3-メチル-4-イミダゾリジノン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-3-シクロヘキシル-L-アラニン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-システイン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル) エタノールアミン、1-(tert-ブトキシカルボニル) イミダゾール、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-イソロイシン、N-(tert-ブトキシカルボニル)-L-イソロイシン メチルエステル、N-(tert-

ニル) -L-ロイシノール、N-(tert-ブトキシカルボニル) -D-プロリナル、N-(tert-ブトキシカルボニル) -L-プロリン、N-(tert-ブトキシカルボニル) -L-プロリン N'-メトキシ-N'-メチルアミド、N-(tert-ブトキシカルボニル) -1H-ピラゾール-1-カルボキシアミジン、(S) -(-) -1-(tert-ブトキシカルボニル) -2-ピロリジンメタノール、(R) -(+) -1-(tert-ブトキシカルボニル) -2-ピロリジンメタノール、N-(tert-ブトキシカルボニル) -S-トリチル-L-システイン、N $\alpha$ -(tert-ブトキシカルボニル) -L-トリプトファン、N-(tert-ブトキシカルボニル) -L-バリニン メチルエステル、N-(tert-ブトキシカルボニル) -L-バリノール、tert-ブチルN-(3-ヒドロキシプロピル) カルバメート、tert-ブチルN-(6-アミノヘキシル) カルバメート、tert-ブチルカルバメート、tert-ブチルカルバゼート、tert-ブチルN-(ベンジロキシ) カルバメート、tert-ブチル(1S, 4S) -(+) -2, 5-ジアザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン 2-カルボキシレート、tert-ブチルN-(2, 3-ジヒドロキシプロピル) カルバメート、tert-ブチル(S) -(+) -4-ホルミル-2, 2-ジメチル-3-オキサゾリジンカルボキシレート、tert-ブチル[R-(R\*, S\*)] -N-[2-ヒドロキシ-2-(3-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル] カルバメート、tert-ブチル 4-オキソ-1-ペペリジンカルボキシレート、tert-ブチル 1-ピロールカルボキシレート、tert-ブチル 1-ピロリジンカルボキシレート、tert-ブチル(テトラヒドロ-2-オキソ-3-フラン) カルバメートなどがあげられる。

【0013】これらの塩基は単独で用いても、2種以上混合して使っても良い。また、従来の提案されている塩基と組み合わせて用いても良く、組み合わせの添加比率を変えることによって溶解の傾きをコントロールすることも可能である。従来の提案されている塩基の例としては、以下が挙げられる。第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミ

ン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。また、混成アミン類としては、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0014】芳香族アミン類及び複素環アミン類としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、2-メチル-1-ピロリジン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリジン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジ

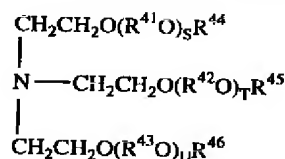
ン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、アテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0015】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示される。スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素

化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0016】更に、下記一般式(2)及び(3)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

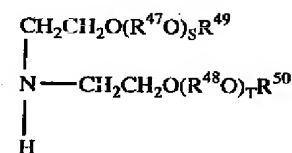
【化3】



(2)

(上式中、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ と $\text{R}^{50}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、Uのいずれれもが同時に0のとき、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ は水素原子を含まない。)

【0017】一般式(2)及び(3)において、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものである。具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレ



(3)

ン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。また、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。更に、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ と $\text{R}^{50}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より

好ましくは1～8、更に好ましくは1～6であり、またこれらの環は炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。S、T、Uはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0018】一般式(2)、(3)の化合物として、具体的には、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシプロポキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル〕アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサー-1,10-ジアザビシクロ〔8.8.8〕ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサー-1,10-ジアザビシクロ〔8.5.5〕エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサー-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-メトキシエトキシ)メチル)エチル〕アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

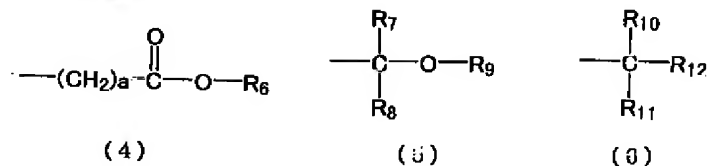
【0019】塩基性化合物の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して0.01～2重量部、特に0.01

～1重量部が好適である。配合量が0.01重量部より少ないと配合効果がなく、2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0020】本発明で用いる(C)成分のベースポリマーは、ポジ型レジスト組成物の場合、酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性または難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂(C1)を用いることができ、ネガ型レジスト組成物の場合、アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂(C2)を用いることができる。ネガ型レジスト組成物に用いられるベースポリマー(C2)は、KrFエキシマレーザ用レジスト用としては、ポリヒドロキシスチレン(PHS)、およびPHSとスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミドNカルボン酸エステル、との共重合体、ArFエキシマレーザ用レジストとしては、(メタ)アクリル酸エステル系、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合系、ポリノルボルネン系、メタセシス重合系などがあげられるが、これらの重合系ポリマーに限定されることはない。なお、(メタ)アクリル酸エステルは、メタアクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルの意である。ポジ型レジスト組成物に用いられるベースポリマー(C1)は、ベースポリマー(C2)において、フェノールあるいはカルボキシル基の水酸基を酸不安定基で置換することによって、未露光部の溶解速度を下げたものが一般的である。

【0021】酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(4)、(5)で示される基、下記式(6)で示される炭素数4～40の三級アルキル基、炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【化4】



一般式(4)、(5)においてR<sub>6</sub>、R<sub>9</sub>は、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、aは0～10の整数である。R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>、R<sub>7</sub>とR<sub>9</sub>、R<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>は、それぞれ結合して環を形成してもよい。一般式(6)において、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>は、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>、R

<sub>10</sub>とR<sub>12</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>とは、互いに結合して環を結合してもよい。

【0022】一般式(4)に示される酸不安定基を具体的に例示すると、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

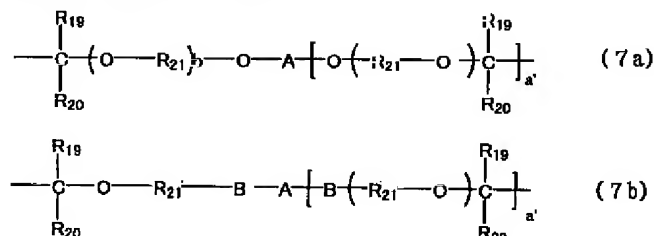
【0023】一般式(5)で示される酸不安定基を例示



すると、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直鎖状もしくは分

岐状アセタール基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。また、ベース樹脂の水酸基の水素原子の1%以上が一般式(7a)あるいは(7b)で表される酸不安定基によって分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

#### 【化5】



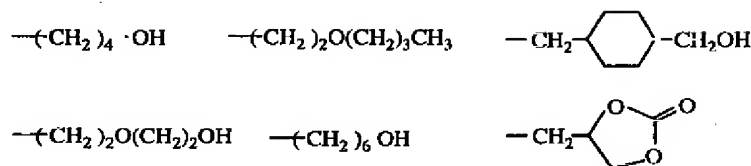
上式中、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ は、水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基を示す。または、 $\text{R}_{19}$ と $\text{R}_{20}$ は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ は炭素数1から8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $\text{R}_{21}$ は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b$ は0又は1~10の整数である。 $\text{A}$ は、 $a$ 価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基またはフッ素原子によって置換されていてもよい。 $\text{B}$ は、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ または $-\text{NHCONH}-$ を示す。 $a$ は2~8の整数であり、 $a'$ は1~7の整数である。

【0024】一般式(6)の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロ

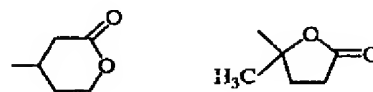
フラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、酸不安定基としての炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基が挙げられる。一般式(6)に示される炭素数4~20の三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0025】一般式(4)~(6)において、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{12}$ は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基も挙げることができる。

#### 【化6】



#### 【化7】



【0026】アルキルシリル基としては、炭素数1~6のトリアルキルシリル基が例示でき、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、炭素数4~20のオキソアルキル基が例示でき、3-オキソアルキル基、又は下記式で示される基等が挙げられる。

【0027】ベースポリマーの重量平均分子量は、5,000~100,000とすることが好ましい。5,0

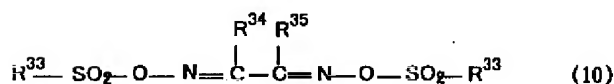
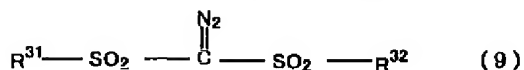
00に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、100, 000を越えると解像性に劣る場合がある。

【0028】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシシブタノール、3-メチル-3-メトキシシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0029】有機溶剤の使用量は、全ベースポリマー100重量部に対して、50~10000重量部、好ましくは100~5000重量部、さらに好ましくは150~3000重量部である。

【0030】(D)成分の酸発生剤としては、下記一般式(8)のオニウム塩、一般式(9)のジアゾメタン誘導体、一般式(10)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【化8】



一般式(8)において、 $R^{30}$ は、炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 $M^+$ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性

対向イオンを表し、 $b$ は2又は3である。一般式(9)において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ は、炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。一般式(10)において、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は、炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0031】一般式(8)の $R^{30}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0032】一般式(9)の $R^{31}$ 、 $R^{32}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げ

られる。ハロゲン化アリール基としては、フルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0033】一般式(10)の $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ のアラルキル基、ハロゲン化アラルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0034】酸発生剤について、オニウム塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等が挙げられる。

【0035】酸発生剤について、ジアゾメタン誘導体としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメ

タン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0036】酸発生剤について、グリオキシム誘導体として、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキサンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0037】酸発生剤として、その他、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジ

ニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられる。

【0038】酸発生剤として、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブチルスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル誘導体を用いられる。

【0039】酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して0.2~50重量部、特に0.5~40重量部とすることが好ましく、0.2重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50重量部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0040】(E)成分の溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは

全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、ベースポリマー(C1)に用いられるものと同様のものが挙げられる。好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)

ル)プロパン、2, 2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1' '-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1' '-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4, 4-ビス(4'-(2' '-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(2' '-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1' '-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1' '-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2' '-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2' '-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、トリス(4-(1' '-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1' '-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2' '-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(2' '-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1' '-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-(1' '-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-tert-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサノカルボン酸-tert-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-tert-ブチルエステル、コール酸-tert-ブチルエステル、デオキシコール酸-tert-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-tert-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-tert-ブチルエステル、[1, 1'-ビス(シクロヘキシル)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ-tert-ブチルエステル]等が挙げられる。本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。20重量部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0041】(F)成分としての架橋剤として、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ置換グリコール誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び道間ビス-ヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール製化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA、および1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるがレジスト材料中の全固形分に対して1~25重量部、好ましくは5~20重量部である。これらは単独でも2種以上併用して添加しても良い。

#### 【0042】

##### 【実施例】実施例1

表1に示す割合で、ポリマー、酸発生剤、塩基、溶解阻止剤、架橋剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と乳酸エチル(EL)の70:30重量比率の混合溶媒600重量部に溶解させ、0.1 $\mu$ mサイズのテフロンフィルターでろ過することによってレジスト溶液を調製した。

実施例2~12、比較例1~6

表1に示す条件で実施例1に準じて実施した。また、使用したポリマー1~5、PAG1~3、アミン1~3、DRI1、トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン(TMMEA)の構造式についても示す。

#### 【0043】レジストの評価

レジスト液を、シリコンウェハーにDUV-30(日産化学製)を55nmの膜厚で製膜して、KrF光(248nm)で反射率を1%以下に抑えた基板上にスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを430nmの厚さにした。これをエキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR-S202A, NA=0.5、 $\sigma$ 0.75、通常照明、Crマスク)を用いて露光量とフォーカスを変化させながら露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、パターンを

得た。得られたレジストパターンを次のように評価した。0.20  $\mu\text{m}$  の孤立ラインが寸法通りになっている最適露光量 (Eop) としてレジスト感度とし、この時のフォーカスマージンを求めた。フォーカスマージンの定義は、パターンの膜減りがないことと、寸法が、0.16  $\mu\text{m} \pm 10\%$  の寸法内であることとした。

## 【0044】

【発明の効果】本発明の窒素化合物を添加することによって、パターンの膜減りを防止して孤立パターンのマージンを拡大できる。

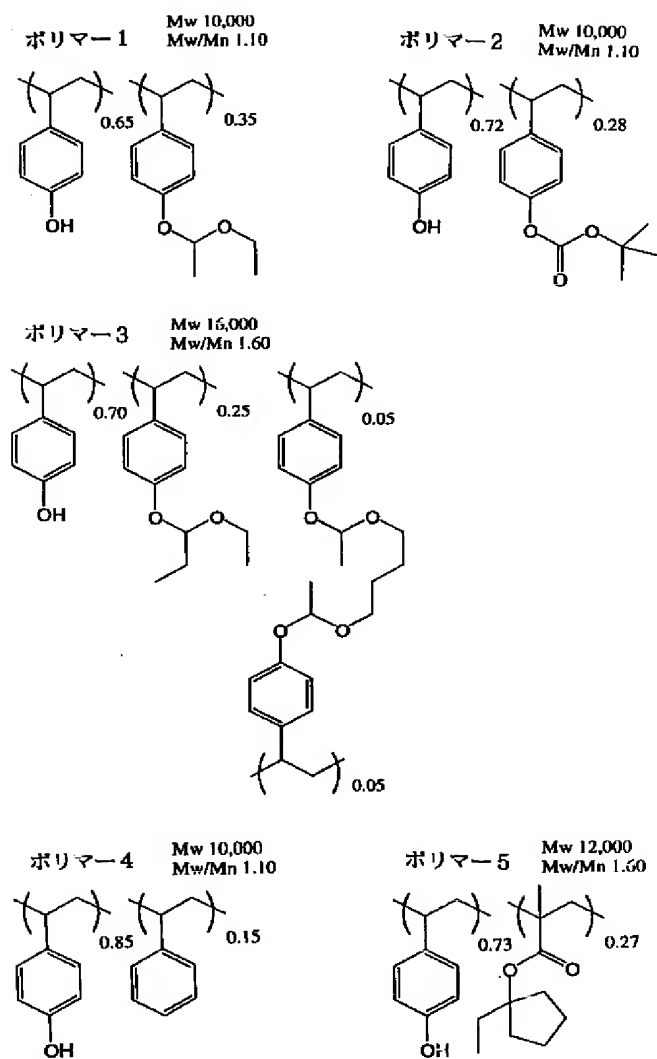
## 【0045】

## 【表1】

実施例	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤 又は架橋剤 (重量部)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	フォーカスマージン ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	1 (100)	PAG1 (4)	アミン1 (0.2)	-	15	0.6
実施例2	1 (100)	PAG1 (4)	アミン2 (0.2)	-	15	0.6
実施例3	1 (100)	PAG1 (4)	アミン3 (0.2)	-	17	0.6
実施例4	1 (100)	PAG1 (4)	アミン1 (n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	20	0.7
実施例5	1 (100)	PAG1 (4)	アミン2 (n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	21	0.7
実施例6	1 (100)	PAG1 (4)	アミン3 (n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	22	0.7
実施例7	1 (100)	PAG1 (4)	アミン1 TMMEA (0.1) (0.2)	-	23	0.8
実施例8	1 (100)	PAG1 (4)	アミン1 TMMEA (0.1) (0.2)	DRI 1 (20)	20	0.6
実施例9	2 (100)	PAG1 (4)	アミン1 TMMEA (0.1) (0.2)	-	25	0.8
実施例10	3 (100)	PAG1 (4)	アミン1 TMMEA (0.1) (0.2)	-	22	0.8
実施例11	4 (100)	PAG2 (4)	アミン1 TMMEA (0.1) (0.2)	架橋剤 (15)	25	0.7
実施例12	5 (100)	PAG3 (4)	アミン1 TMMEA (0.1) (0.2)	-	28	1.0
比較例1	1 (100)	PAG1 (4)	(n-Bu) <sub>3</sub> N (0.1)	-	18	0.3
比較例2	1 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.2)	-	17	0.4
比較例3	2 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.2)	-	23	0.6
比較例4	3 (100)	PAG1 (4)	TMMEA (0.2)	-	17	0.5
比較例5	4 (100)	PAG2 (4)	TMMEA (0.2)	架橋剤 (15)	20	0.5
比較例6	5 (100)	PAG3 (4)	TMMEA (0.2)	-	23	0.7

## 【0046】

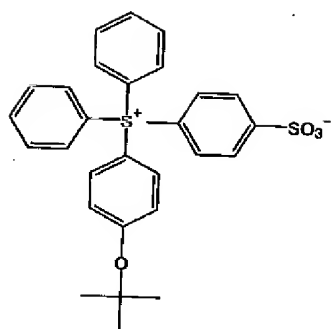
## 【化9】



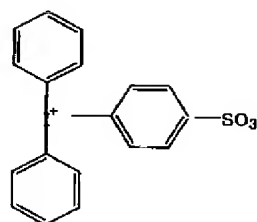
【0047】

【化10】

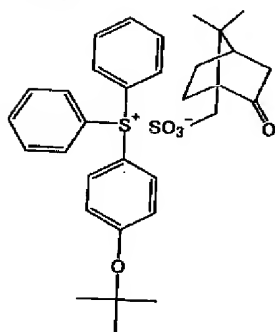
PAG1



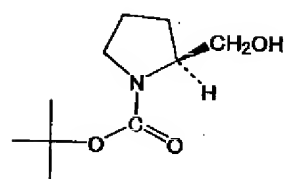
PAG2



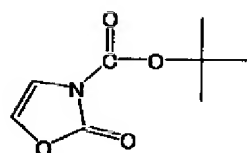
PAG3



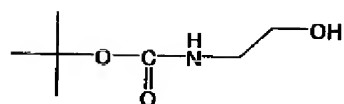
アミン 1



アミン 2



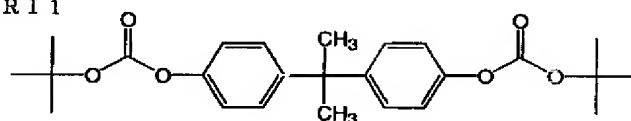
アミン 3



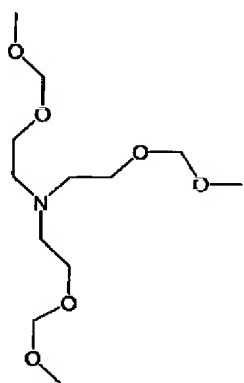
【0048】

【化11】

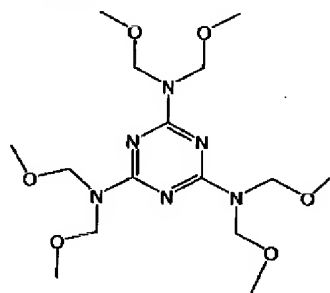
DRI 1



TMMEA



架橋剤 1





フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC08  
AD01 AD03 BE00 BE10 BG00  
CB41 CC03 CC17 CC20 FA12  
4J002 BC041 BC121 BG041 BG051  
BH021 BK001 EB107 EN106  
ES017 ET006 EU026 EV086  
EV217 EV227 EV297 FD206  
FD207